

# Különleges elektrokémiai mérések forgó gyűrűs korongelektrodokon

Doktori értekezés tézisei.

Írta:

**VESZTERGOM SOMA**  
okleveles vegyész



Budapest, 2013.

---

*Témavezető:*  
*Iskolavezető:*  
*Programvezető:*  
*Kutatólaboratórium:*  
*vezetője:*

LÁNG GYÖZŐ DSc, PhD *egyetemi tanár*  
INZELT GYÖRGY DSc, PhD *egyetemi tanár*  
ZÁRAY GYULA DSc, PhD *egyetemi tanár*  
ELTE Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium  
INZELT GYÖRGY DSc, PhD *egyetemi tanár*

Készült az Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai–Kémiai Tanszékén (Elektrokémiai és Elektroanalitikai Laboratórium), 2010 és 2013 között.

Témavezető: Dr. Láng Győző egyetemi tanár

©Vesztergom Soma, 2013

A műben bemutatott kutatás a TÁMOP 4.2.4.A/1–11–1–2012–0001 azonosítószámú *Nemzeti Kiválóság Program – Hazai hallgatói, illetve kutatói személyi támogatást biztosító rendszer kidolgozása és működtetése országos program* című kiemelt projekt keretében zajlott. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.

## Bevezetés

Az elektródfolyamatok mechanizmusának kielégítő leírásához elengedhetetlen annak meghatározása, milyen köztitermékek keletkezése kíséri a tárgyalt folyamatot. E vizsgálatokhoz a kísérleti elektrokémia úgynevezett generátor/kollektor rendszereket alkalmaz: az ilyen, legalább két munkaelektródból álló rendszerek segítségével a generátor elektródon keletkező köztitermékek a kollektor elektródon (vagy elektródokon) detektálhatók.

E rendszerek egyik legalapvetőbb típusa a forgó gyűrűs korongelektród (*rotating ring-disk electrode*, röviden RRDE). Jelen értekezés az RRDE rendszerek alkalmazási lehetőségeinek bővítését tárgyalja.

Az értekezésben – elsősorban a módszertani kérdésekre fókuszálva – áttekintettem a forgó gyűrűs korongelektródok irodalmát. Megállapítottam, hogy az RRDE-vel végzett elektrokémiai mérések során leginkább az itt felsorolt technikákat használják a korongon zajló reakció köztitermékeinek detektálására:

- i.) a korong potenciálját folyamatosan változtatják egy adott irányban, mérve az áramerősség potenciáltól való függését, miközben a gyűrűt olyan állandó potenciálon tartják, ahol a korongon keletkező köztitermékek esetleg redukálódhatnak vagy oxidálódhatnak, a gyűrű áramának negatív vagy pozitív irányú változását okozva ezzel;
- ii.) hasonlóképpen detektálhatók a keletkező termékek abban az esetben is, ha állandó gyűrűpotenciál mellett állandó korongpotenciált állítanak be;
- iii.) gyakran a korong potenciálját (vagy éppen az azon átfolyó áramot) tartják egy állandó értéken úgy, hogy a korongon a vizsgálni kívánt reakció menjen végbe, eközben pedig a gyűrűelektródon áramerősség-potenciál görbéknek vesznek fel. Így szerencsés esetben az is megmondható, hányféle köztitermék keletkezik a korongon végbemenő reakcióban, hiszen a különböző köztitermékek mindegyike a rá jellemző gyűrűpotenciálon oxidálódik vagy redukálódik, és okoz eltéréseket az ott szokásosan mérhető gyűrűáramban;
- iv.) a megfigyelés tárgyát ugyanígy képezhetik az (esetleg tranziens) árnyékolási hatások is: ekkor a gyűrűáram olyan csökkenéseit mérik, amely annak köszönhető, hogy a korong a gyűrűreakció egy reaktánsát részlegesen elfogyasztja;
- v.) végül pedig érdemes megemlíteni, hogy a forgó gyűrűs korongelektródokon nemcsak egyenáramú, de *ac* jellegű mérések is végezhetők. Ekkor rendszerint a korongelektród potenciálját valamilyen kis amplitúdójú szinuszos jel perturbálja, így a korong áramválasza is szinuszos jellegű. A

rendszert jellemző fontos információ ebben az esetben a potenciosztatikus kontroll alá helyezett gyűrű áramjelének a korong áramától való eltérése (az amplitúdók aránya és a két jel közötti fáziskésés).

A fenti felsorolást figyelmesen vizsgálva azonban kitűnik, hogy az irodalomban eddig közölt forgó gyűrűs korongelektrodos méréseket általában úgy végezték, hogy legalább az egyik munkaelektrod potenciálját (vagy esetleg az azon átfolyó áramot) a kísérlet során állandó értéken tartották. Valóban: olyan kísérletekkel, amelyek során mindkét elektródra egyidejű potenciodinamikus kontrollt alkalmaztak volna, a forgó gyűrűs korongelektrodok irodalmát bön-gészve csak elvétve, ha találkozunk.

Az értekezésben az ún. kettős potenciodinamikus vezérlés előnyeit mutat-tam be  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ -es kénsavoldatba merülő polikristályos aranyon végzett méré-sek példáján. Az újszerű mérés technikák hatékonyságát igazolta, hogy már egy ilyen egyszerű és sokat vizsgált rendszer kapcsán is sikerült a rendszer tulajdon-ságainak jobb megértését segítő, új eredményekhez jutnunk. Az értekezésben bemutattam azt a saját építésű mérőrendszert, amely lehetővé tette a mérések elvégzését.

A dolgozatban külön is súlyt fektettem az RRDE mérések tapasztalataink szerint igen kényes problémájának, a kompenzálatlan ohmikus potenciálesés kérdéseinek kezelésére. A gyakorlatban alkalmazható módszert javasoltam a mérési adatok korrigálására, majd miután a problémát előbb helyettesítő kö-rök használatával modelleztem, kifejlesztettem egy olyan digitális szimulációs technikát is, amelynek segítségével az RRDE rendszerekben fellépő ohmikus po-tenciálesés effektusa a töltésátlépési, illetve diffúziós-konvekciós folyamatokkal együtt kezelhető.

Az értekezésben közölt eredményeket az alábbiakban, pontokba szedve fog-lalom össze.

## Az értekezés tézisei

1. Bemutattam (1–5), hogy a forgó gyűrűs korongelektrodok generátor és kollektor elektródján alkalmazott kettős potenciodinamikus kontroll al-kalmazásával az RRDE érzékenysége és a mérések reprodukálhatósága je-lentősen javítható az elektródreakciók instabil köztitermékeinek detek-tálásában. Mivel a két elektród potenciáljának összehangolt vezérlése kereskedelmi forgalomban hozzáférhető, integrált mérőeszközökkel nem valósítható meg, a célra saját mérőrendszert építettem. Ennek működé-sét, és a fejlesztés során követett főbb koncepciókat dokumentáltam (3). Az újszerű mérési módszerek működését egy igen egyszerű elektrokémiai

rendszeren, a kénsavoldatba merülő arany elektródon végzett mérésekkel demonstráltam.

2. Az  $\text{Au} \mid 0,5 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$  elektródon zajló oxigénredukció folyamatát a korong lassú polarizációjával párhuzamosan végzett gyors gyűrűpásztázás módszerével vizsgáltam (2, 5). Bemutattam, hogy a technika segítségével elkerülhető a detektálás érzékenységének a kollektorelektrod szennyeződése által okozott csökkenése, és így a módszer a szokásos, a gyűrű potenciostatikus kontrollján alapuló RRDE-technikáknál nagyobb hatékonysággal alkalmazható a korongon zajló  $\text{O}_2$ -redukcióban keletkező  $\text{H}_2\text{O}_2$  detektálására.
3. Kidolgoztam a gyors gyűrűpásztázáson alapuló mérési eredmények háromdimenziós ábrázolásának módszerét, amely a gyűrűáramok *Lánczos*-féle interpolációs eljárással történő újramintavételezésén alapul. E technika alkalmas a köztitermék gyűjtéséből származó áramnövekedések és a kiindulási anyagok fogyásából származó áramcsökkenések együttes mérésére, a kvantitatív detektálás így a módszer alkalmazásával még akkor is megvalósítható, ha a gyűjtési tényező értéke az elméletinél kisebb (esetleg nem ismert) érték. Később digitális szimulációs módszerek segítségével igazoltam, hogy a gyűjtési tényező elméleti értéke független a gyűrűpotenciál pásztázásának sebességétől, így a detektálás érzékenységének a potenciodynamikus mérések során tapasztalt javulása ténylegesen a folyamatos pásztázás „felületet tisztító” hatásának tekinthető.
4. Az ún. fázis-késleltetett kettős ciklikus voltammetria (1, 5) technikáját alkalmaztam a  $0,5 \text{ mol/dm}^3$ -es kénsavoldatba merülő arany elektród felületi oxidációjának, illetve az oxidréteg redukációjának tanulmányozására. Kimutattam, hogy e folyamatokat oxidált állapotú termék keletkezése kíséri. Az elektrolit TXRF és ICP-MS analízisével – *Cadle* és *Bruckenstein*<sup>\*</sup>, illetve *Rand* és *Woods* eredményeivel<sup>†</sup> összhangban – megállapítottam, hogy az RRDE-vel detektált köztitermék jórészt oxidált állapotú arany.
5. Megmutattam, hogy a korong felületéről távozó oxidált arany egyrészt a felületi oxidréteg redukciója, másrészt annak kialakulása közben is keletkezik; a keletkezett termék mennyisége nő a korongon alkalmazott potenciálciklus felső határának kiterjesztésével, és e növekedés egészen az ún. *Burstejn*-minimum eléréséig közel egyenletes. Az eredmények alátámasztják *Cadle* és *Bruckenstein* álláspontját *Rand* és *Woods* elképzelése-

<sup>\*</sup> *Anal. Chem.* **46** (1974) 16–20

<sup>†</sup> *J. Electroanal. Chem.* **35** (1972) 209–218

ivel szemben, akik kezdetben arra következtettek, hogy az arany oldódása csak a felület oxidációját kíséri, redukcióját nem.

6. A „klasszikus” RRDE technikával – a korong potenciálját ciklizálva, de a gyűrűpotenciált állandó értéken tartva – végzett mérések alapján úgy találtam, hogy ezzel a módszerrel  $\sim 3 \text{ ng/cm}^2 \cdot \text{ciklus}$  oldott arany mennyiség detektálható. Ez megfelel az irodalomban közölt olyan eredményeknek\* amelyek elektrokémiai kimutatási módszerek (generátor/kollektor technikák) alkalmazásával születtek. Ugyanakkor a kettős potenciodynamikus vezérlés segítségével a kimutatás hatékonyságát (ugyanazon rendszerben) körülbelül két-háromszorosára sikerült növelni. Az így detektált  $\sim 8 \text{ ng/cm}^2 \cdot \text{ciklus}$  oldott arany mennyiség inkább a nem-elektrokémiai módszerekkel kapott eredményekkel vág egybe†, és ez alapján feltételezhető, hogy módszerünk alkalmas az elektrokémiai és nem-elektrokémiai technikák eredményei közti ellentmondások feloldására, és egyben rámutat a konvencionális generátor/kollektor módszerek gyakran nem megfelelő érzékenységére.
7. Az  $\text{Au} \mid \text{H}_2\text{SO}_4$  elektródon végzett mérések kapcsán az RRDE rendszerre vonatkozóan analizáltam (4) azt az irodalomból egyébként már ismert‡ jelenséget, miszerint a forgó gyűrűs korongelektrodos mérések során a négy-elektrodos cellában fellépő ohmikus potenciálesés időnként a két munkaelektrod áram- és feszültségjelei közötti zavaró áthallások keletkezéséhez vezet. Amellett, hogy módszert javasoltam a nem kívánt hatás korrigálására (a forgatott és nem forgatott elektródon mért jelek különbségének képzésével ugyanis a „crosstalk” hatás kiküszöbölhető), a jelenség természetét helyettesítő kapcsolások segítségével is modelleztem. Ennek során megállapítottam, hogy a két elektród közötti áthallás hatása
  - i.) elsősorban a nagyobb impedanciájú elektród (rendszerint a gyűrű) áram/feszültség karakterisztikáját érinti;
  - ii.) hogy ez a hatás függ attól, az elektródok potenciálterei milyen mértékben fednek át, és hogy az elektródpotenciál mérésének referenciapontját (ami a gyakorlatban általában a Luggin-kapilláris végét jelenti) a korong és a gyűrű helyzetéhez képest hogyan helyezzük el; illetve
  - iii.) hogy e hatások annál inkább érvényesülnek, minél nagyobb pásztázási sebességeket vagy jelfrekvenciákat alkalmazunk (vagyis a mé-

\* *J. Electroanal. Chem.* **65** (2012) 33–37.

† *Electrochem. Comm.* **28** (2013) 44–46

‡ *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 1439–1444;

*J. Electrochem. Soc.* **122** (1975) 1305–1311;

*J. Electroanal. Chem.* **107** (1980) 257–270

rések tranziens jellegének növelésével az áthallási effektusok egyre inkább számottevőnek bizonyulnak).

8. Az előző pontban említett ohmikus potenciálesés további vizsgálata céljából olyan digitális szimulációs technikát dolgoztam ki, amely képes az említett jelenséget a forgó gyűrűs korongelektrodon zajló töltésátlépési, illetve diffúziós/konvekciós folyamatokkal együtt modellezni. A szimulációs módszerrel végzett „numerikus kísérletek” eredményeit az RRDE-re vonatkozó elméleti eredményekkel összevetve azt találtam, hogy a módszer igen hatékonyan alkalmazható a forgó gyűrűs korongelektrodokon zajló folyamatok leírására és értelmezésére (gyűjtési tényező tekintetében például a módszer néhány ezreléknyi hibán belül képes visszaadni az elméleti értéket). Ezzel olyan szimulációs eljárást dolgoztam ki, amely nemcsak az RRDE, de más négyelektrodos rendszerek vizsgálata során is alkalmas lehet a gyűjtési és árnyékolási folyamatok, illetve az ezeket kísérő elektromos „*crosstalk*” hatások modellezésére.

## Irodalomjegyzék

### Az értekezés alapjául szolgáló saját közlemények

- 1.) S. Vesztergom, M. Ujvári, G.G. Láng: RRDE experiments with potential scans at the ring and disk electrodes. *Electrochemistry Communications*, 13. évf. (2011), 378–381. p.
- 2.) S. Vesztergom, M. Ujvári, G.G. Láng: RRDE experiments with independent potential scans at the ring and disk electrodes — 3D map of intermediates and products of electrode processes. *Electrochemistry Communications*, 19. évf. (2012), 1–4. p.
- 3.) S. Vesztergom, G.G. Láng: The construction of a novel electrochemical measuring system for enhanced rotating ring–disk electrode experiments. *Journal of Instrumentation Science & Technology*, 41. évf. (2013), 82–95. p.
- 4.) S. Vesztergom, M. Ujvári, G.G. Láng: Dual cyclic voltammetry with rotating ring–disk electrodes. *Electrochimica Acta*, 2013. (Cikk közlésre elfogadva, doi:10.1016/j.electacta.2013.01.142).
- 5.) S. Vesztergom, M. Ujvári, G.G. Láng: Dual dynamic voltammetry with rotating ring–disk electrodes. In Y. Saito, T. Kikuchi (szerk.): *Voltammetry: Theory, Types and Applications*. Hauppauge, New York, Amerikai Egyesült

Államok, 2013, Nova Science Publishers. (Könyvfejezet közlésre elfogadva, ISBN: 978-1-62948-057-2).

**Válogatás az értekezés témájához kapcsolódó további saját közleményekből: további folyóiratcikkek és konferenciaanyagok. Diplomamunkák (témavezetőként)**

- 6.) Ujvári Mária, Vesztergom Soma, Láng Győző: Elektrokémiai mérőrendszerek és kísérleti módszerek fejlesztése, elektródfolyamatok tanulmányozása. *Magyar Kémiai Folyóirat*, 118. évf. (2012), 118–128. p.
- 7.) M. Ujvári, S. Vesztergom, C.B. Péntes, G.G. Láng: Changes of the interfacial stress with electrode potential in the Ru | 0.1 M perchloric acid system. *Electrochemistry Communications*, 28. évf. (2013), 111–113. p.
- 8.) G.G. Láng, M. Ujvári, F. Bazsó, S. Vesztergom, F. Újhelyi: In situ monitoring of the electrochemical degradation of polymer films on metals using the bending beam method and impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 73. évf. (2012), 59–69. p.
- 9.) M. Ujvári, M. Takács, S. Vesztergom, F. Bazsó, F. Újhelyi, G.G. Láng: Monitoring of the electrochemical degradation of PEDOT films on gold using the bending beam method. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15. évf. (2011), 2341–2349. p.
- 10.) G.G. Láng, N.S. Sas, S. Vesztergom: Experimental determination of surface stress changes in electrochemical systems – possibilities and pitfalls. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 23. évf. (2009), 1–9. p.
- 11.) S. Vesztergom, G.G. Láng: Rotating ring–disk electrode with dual dynamic potential control: Theory and practice. In *The 4<sup>th</sup> Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe* (konferenciaanyag). Ljubljana, Szlovénia, 2013. május 26–30.
- 12.) S. Vesztergom, G.G. Láng: Dual cyclic voltammetry with RRDEs: Creating 3D maps of electrode reaction products. In *The 63<sup>rd</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry* (konferenciaanyag). Prága, Csehország, 2012. augusztus 19–24.
- 13.) S. Vesztergom, G.G. Láng: Creating 3D maps of electrode reaction products by using a rotating ring-disk electrode. In *The 3<sup>rd</sup> Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe* (konferenciaanyag). Bukarest, Románia, 2012. május 13–17.



- 14.) S. Vesztergom: The construction of an advanced electrochemical workstation: issues with impedance measurement and analysis. In *In-depth solutions with graphical system design in Eastern Europe: A National Instruments Case Study Booklet* (konferenciaanyag). Budapest, 2011. október 27.
- 15.) S. Vesztergom, G.G. Láng, T. Pajkossy: On the construction of a flexible impedance fitting software and the demonstration of its capabilities for fitting impedance spectra obtained from monocrystalline gold | ionic liquid interfaces. In *The 9<sup>th</sup> International Microsymposium on Electrochemical Impedance Analysis* (konferenciaanyag). Rovinj, Horvátország, 2011. június 2–5.
- 16.) S. Vesztergom, G.G. Láng: Detection and study of intermediates and products of electrode reactions at rotating ring–disk electrodes by using dynamic potential control. In *The 2<sup>nd</sup> Regional Symposium on Electrochemistry for South-East Europe* (konferenciaanyag). Belgrád, Szerbia, 2010. június 6–10.
- 17.) S. Vesztergom, G.G. Láng: Detection and study of intermediates and products of electrode reactions at rotating ring–disk electrodes by using phase shifted double cyclic voltammetry. In *The 60<sup>th</sup> Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry* (konferenciaanyag). Peking, Kína, 2009. augusztus 16–21.
- 18.) Taróczy-Tóth Zsigmond: Számítógép-vezérelt potenciosztát építése speciális és rutinszerű elektrokémiai mérésekhez. Diplomamunka (Pázmány Péter Katolikus Egyetem). 2012. Témavezető: Tihanyi Attila, Vesztergom Soma.
- 19.) Vinis Ádám Lajos: Bemeneti fokozat építése számítógép-vezérelt potenciosztáthoz. Diplomamunka (Pázmány Péter Katolikus Egyetem). 2012. Témavezető: Tihanyi Attila, Vesztergom Soma.